

520,055

Rec'd PCT/PTO 30 DEC 2004

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
15. Januar 2004 (15.01.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/005385 A1**(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08K 3/00,  
C08L 75/04, 63/00, B21D 22/20, 37/01

ALAOUI, Mohamed [FR/DE]; Ferdinand-Waldbrechtrasse 49, 30163 Hannover (DE). VOSSBERG, Jürgen [DE/DE]; Ohewiesen 5, 38444 Wolfsburg (DE). HOCHWALD, Peter [DE/DE]; Gunnenbacher Str. 5a, 79664 Wehr (DE). BATTERMANN, Winfried [DE/DE]; Liebigstrasse 30, 30851 Langenhagen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2002/014649

(74) Anwälte: FRITZ, Edmund, Lothar usw.; Ostentor 9, 59757 Arnsberg (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:  
20. Dezember 2002 (20.12.2002)

(81) Bestimmungsstaaten (national): AU, CA, JP, KR, US, ZA.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

Veröffentlicht:  
— mit internationalem Recherchenbericht(30) Angaben zur Priorität:  
102 31 001.7 9. Juli 2002 (09.07.2002) DE

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): VANTICO AG [CH/CH]; Klybeckstrasse 200, CH-4057 Basel (CH).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MEKKAOUI

**WO 2004/005385 A1**

(54) Title: TOOL CONSISTING OF PLASTIC MATERIAL

(54) Bezeichnung: AUS KUNSTSTOFF BESTEHENDES WERKZEUG

(57) Abstract: The invention relates to a tool consisting at least partially of plastic material and containing nanoparticles which are included into said plastic material. Said tools exhibiting a high pressure and friction resistance, are used in particular as shaping tools, for example for deep drawing of metallic sheets for vehicle bodies.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein mindestens teilweise aus Kunststoff bestehendes Werkzeug, wobei das Werkzeug einen in den Kunststoff eingelagerten Anteil an nanoskaligen Partikeln enthält. Werkzeuge dieser Art eignen sich insbesondere als Umformwerkzeuge z. B. für das Tiefziehen von Metallblechen für Karosseriebauteile von Automobilen, da diese Werkzeuge eine hohe Druckfestigkeit und gute Reibeigenschaften aufweisen.

**BEST AVAILABLE COPY**

## Aus Kunststoff bestehendes Werkzeug

Die vorliegende Erfindung betrifft ein mindestens teilweise aus Kunststoff bestehendes Werkzeug. In letzter Zeit hat die sogenannte Nano-Technologie in verschiedenen Bereichen der Technik an Bedeutung gewonnen. In der Nano-Technologie werden nanoskalige Teilchen mit Partikelgrößen wesentlich unterhalb eines  $\mu\text{m}$  eingesetzt. Aufgrund der Größe dieser Partikel im Bereich zwischen  $10^{-9}$  und  $10^{-6}$  Metern kommt man in die Größenordnung atomarer Strukturen in Festkörpersystemen, die nicht mehr den bekannten makroskopischen Gesetzmäßigkeiten gehorchen. Die Teilchengröße solcher Nanopartikel ist in der Regel kleiner als die Wellenlänge kurzwelliger sichtbaren Lichts (ca. 400 nm), so dass diese Teilchen auch mit einem herkömmlichen Mikroskop nicht mehr sichtbar gemacht werden können. Die Herstellung und Handhabung derartiger nanoskaliger Partikel ist mit relativ großem Aufwand verbunden. Verschiedene interessante technische Anwendungen nanoskaliger anorganischer Feststoffpartikel wurden in Betracht gezogen, zum Beispiel deren Verwendung in Beschichtungen für optische Elemente (siehe DE 41 33 621 A1). Wegen der genannten Anwendung geht es in dieser Schrift in erster Linie um die Herstellung transparenter Kompositmaterialien.

Die DE 197 46 885 A1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von nanostrukturierten Formkörpern und Schichten ausgehend von einer fließfähigen Masse, die nanoskalige anorganische Feststoffteilchen mit polymerisierbaren Oberflächengruppen enthält, in eine Form eingebracht und dann unter Bildung eines gehärteten Formkörpers polymerisiert wird. Es werden keine spezifischen Anwendungen für die so hergestellten Formkörper genannt. Die Möglichkeit der Verwendung solcher Formkörper für beispielsweise Werkzeuge für Umformprozesse, die üblicherweise aus Metall gefertigt werden, wird in dieser Druckschrift nicht in Erwägung gezogen.

Werkzeuge, die beispielsweise für Umformprozesse wie Tiefziehverfahren oder dergleichen eingesetzt werden, haben häufig den Nachteil einer relativ kurzen Lebensdauer. Wenn man beispielsweise Stempel, Blechhalter oder Matrizen, die aus Kunststoff bestehen, für das Tiefziehen von Metallteilen verwendet, ergibt sich ein hoher Verschleiß an den Kontaktflächen und der Werkstoff des Werkzeugs hat den Mangel einer zu geringen Druckfestigkeit. Dies führt häufig zu einem schnellen Versagen der Werkzeuge.

Demgegenüber besteht die Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, ein mindestens teilweise aus Kunststoff bestehendes Werkzeug zur Verfügung zu stellen, welches bessere Verschleißeigenschaften aufweist und somit eine höhere Lebensdauer hat.

Die Lösung dieser Aufgabe liefert ein erfindungsgemäßes Werkzeug mit den Merkmalen des Hauptanspruchs. Erfindungsgemäß ist vorgesehen, dass das mindestens teilweise aus Kunststoff bestehende Werkzeug einen in den Kunststoff eingelagerten Anteil an nanoskaligen Partikeln enthält. Dadurch ergeben sich im Hinblick auf den Verschleiß wesentlich bessere Materialeigenschaften sowie in der Regel auch bessere Reibeigenschaften als bei herkömmlichen Kunststoffmaterialien. Bei der Verwendung derartiger erfindungsgemäßer Werkzeuge für Umformprozesse haben die Werkzeuge eine höhere Lebensdauer und ermöglichen daher den Einsatz in einer um ein vielfaches höheren Anzahl an Arbeitszyklen.

Die Korngröße der erfindungsgemäß verwendeten Nano-Partikel variiert vorzugsweise etwa im Bereich zwischen 15 und 250 Nanometern. Das unter Verwendung dieser nanoskaligen Partikel hergestellte Kunststoffmaterial kann als Gießmaterial oder als Blockmaterial vorliegen. Der Anteil der nanoskaligen Partikel in dem Kunststoff kann über weite Bereiche variieren. Besonders bevorzugt ist die Verwendung eines Anteils von zwischen etwa 5 Gewichtsprozent und etwa 60 Gewichtsprozent nanoskaliger Partikel bezogen auf das Gesamtgewicht des Kompositmaterials. Vorzugsweise liegen dieses nanoskaligen Partikel weitgehend homogen in dem Kunststoff verteilt vor. Die nanoskaligen Teilchen werden dabei in vorteilhafter Weise in das Polymer des Kunststoffs eingebettet. Zur Erzielung einer weitgehend homogenen Verteilung der nanoskaligen Teilchen versieht man diese vorzugsweise bei der Herstellung des Kompositmaterials mit einem Oberflächenmodifikator. Es bildet sich eine glasartige amorphe Struktur indem Kunststoff, die diesem Eigenschaften verleiht, die ihn für die Verwendung als Werkzeugwerkstoff besonders geeignet macht, wobei dieser Werkstoff trotz der glasartigen Struktureigenschaften der Grundmasse, insbesondere deren Elastizität beibehält. Als Kunststoffe für die Grundmasse kommen insbesondere Polyurethane, Epoxydharze oder Kunststoffe mit vergleichbaren Eigenschaften in Betracht.

Für die nanoskaligen Partikel kommen im Rahmen der vorliegenden Erfindung in erster Linie Partikel aus anorganischen Substanzen in Betracht. Dies können beispielsweise Oxide von Metallen sein. Je nach Anwendungszweck können Oxide von Metallen mit ausreichender Härte und/oder Reibfestigkeit bevorzugt sein, wie beispielsweise Siliziumoxide, Titanoxide oder dergleichen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurden Untersuchungen angestellt, bei denen Mischungen aus Kunststoff, die nanoskalige Partikel enthielten mit Kunststoffen, die andere Additive enthielten verglichen wurden, wobei sich die die nanoskaligen Partikel gemäß der Erfindung enthaltenden Kunststoffe im Hinblick auf verschiedene Eigenschaften als besonders vorteilhaft erwiesen, insbesondere im Hinblick auf die Verschleißeigenschaften, die Druckfestigkeit und Reibeigenschaften. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden REM-Aufnahmen von verschiedenen Proben von Kunststoffen unter Beimengung von nanoskaligen Teilchen einerseits bzw. konventionellen Füllstoffen andererseits sowie Festschmierstoffen angefertigt und es konnte gezeigt werden, dass diese Additive in unterschiedlichen Verteilungen der Partikel in der Kunststoffmatrix vorliegen. Bei einigen Versuchen zeigte sich bereits beim Rühren des noch nicht verfestigten Materials, dass Inhomogenität und Klumpenbildung auftraten. Beim Aushärten der Proben wurde festgestellt, dass in dem Kunststoff viele Lufteinschlüsse vorhanden sind. Wenn dagegen die nanoskaligen Teilchen unter Verwendung geeigneter Oberflächenmodifikatoren in den Kunststoff eingebettet wurden, zeigte sich in der Kunststoffmatrix eine wesentlich bessere Vereilung der nanofeinen Partikel. Es wird angenommen, dass durch die erfindungsgemäße Einbettung nanoskaliger Partikel in den Kunststoff ein amorpher Festkörper entsteht, wobei die Oberfläche der Nano-Feststoffpartikel von der Kunststoffmatrix benetzt wird. Es scheint eine feste Bindung zwischen den beiden Phasen zu entstehen. Diese Annahme wird auch durch REM-Aufnahmen von Proben des erfindungsgemäßen Werkstoffs bestätigt, der in eine Stickstofflösung eingetaucht und zerbrochen wurde. Im Bereich der Bruchfläche sind glatte Flächen und keine Partikelspitzen zu erkennen.

Im Rahmen der erfindungsgemäßen Untersuchungen wurde jeweils das E-Modul und die Druckfestigkeit von Kunststoffen mit nanoskaligen Partikeln gemäß der Erfindung einerseits und Kunststoffen mit konventionellen Pulverpartikeln untersucht und verglichen. Bereits die Beimengung von beispielsweise etwa 20 % nanoskaliger Partikel führte zu einer erheblich erhöhten Druckfestigkeit gegenüber den lediglich konventionelle Füllstoffe enthaltenden Kunststoffen.

Mit den erfindungsgemäßen Kunststoffen wurden Werkzeuge hergestellt und mit diesen Werkzeugen wurden Tiefziehversuche durchgeführt. Dabei wurde festgestellt, dass sich sowohl die Maßgenauigkeit als auch die Standzeit der Tiefziehwerkzeuge stark verbessert. Im Normalfall sind derartige Tiefziehwerkzeuge aus Kunststoff relativ schnell verschlissen. Durch das Einbetten nanoskaliger Partikel in einer Menge von beispielsweise etwa 20 Gewichtsprozent bezogen auf das Gesamtgewicht des Kompositmaterials konnten bessere

Reib- und Verschleißverhältnisse erreicht werden. Durch das Einbetten weiterer Gleitstoffe wie beispielsweise Graphit oder Molybdänsulfid konnte das Verschleiß- und das Tiefziehverhalten der Werkzeuge weiter verbessert werden, wie sich aus den nachfolgenden Ausführungsbeispielen ergibt.

Die erfindungsgemäßen Kunststoffwerkzeuge mit eingebetteten nanoskaligen Partikeln haben den Vorteil, dass die Materialkosten um einiges (beispielsweise um bis zu 70 %) geringer liegen als bei herkömmlichen Stahlwerkzeugen. Diese Werkzeuge lassen sich besser verarbeiten und benötigen dabei einen geringeren maschinellen Einsatz. Dies führt zu einem verringerten Energie- und Leistungsbedarf bei der Maschinenarbeit. Die erfindungsgemäßen Kunststoffwerkzeuge haben eine kürzere Einarbeitungszeit als Stahlwerkzeuge. Sie haben ein wesentlich geringeres Gewicht. Es lassen sich beispielsweise Gewichtsreduzierungen von bis zu 60 % erreichen, wodurch die Belastung von beispielsweise Krananlagen bei der Handhabung der Werkzeuge verringert werden kann.

Die erfindungsgemäßen Kunststoffwerkzeuge bzw. daraus gefertigte Kunststoffeinsätze für Werkzeuge lassen sich leichter ändern, was ebenfalls mit einer Kosten-, Energie- und Zeiteinsparung einhergeht. Ausgediente Werkzeuge können vollständig wiederverwendet werden, beispielsweise als Füllstoffe bei neuen Kunststoffwerkzeugen, so dass die Kosten für die Entsorgung entfallen. Da die Kunststoffwerkzeuge ein elastisches Verhalten zeigen, erzielt man eine Qualitätserhöhung bei den mittels solcher Umformwerkzeuge umgeformten Werkstücken. Die Reibungsverhältnisse insbesondere bei Tiefziehverfahren werden verbessert durch das Einbringen weiterer Substanzen mit Gleiteigenschaften. Dadurch können bisher notwendige flüssige Schmiermittel entfallen, wodurch das Umformverfahren umweltverträglicher wird.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Umformung von Werkstücken, insbesondere von Metallteilen, mittels eines mindestens teilweise aus Kunststoff bestehenden Umformwerkzeugs, bei dem erfindungsgemäß das Umformwerkzeug einen in den Kunststoff eingelagerten Anteil an nanoskaligen Partikeln enthält. Gemäß einer bevorzugten Weiterbildung der Erfindung dient ein solches Umformwerkzeug als Tiefziehwerkzeug in einem Verfahren zum Tiefziehen von Metallblechen, insbesondere von Karosseriebauteilen oder Karosserien für Automobile.

Nachfolgend wird die folgende Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen unter Bezugnahme auf die beiliegenden Abbildungen näher beschrieben. Dabei zeigen

- Fig. 1 eine REM-Aufnahme eines Schnitts durch einen Kunststoff für ein erfindungsgemäßes Werkzeug gemäß einer ersten Probe P-b1
- Fig. 2 eine weitere REM-Aufnahme der gleichen Probe wie in Fig. 1 jedoch in stärkerer Vergrößerung
- Fig. 3 eine REM-Aufnahme einer Bruchfläche einer Probe eines erfindungsgemäßen Kunststoffs, die in eine Stickstofflösung eingetaucht und zerbrochen wurde
- Fig. 4 eine graphische Darstellung des E-Moduls und der Druckfestigkeit bei Verwendung verschieden großer Anteile an nanoskaligen Partikeln in Kunststoffen
- Fig. 5 eine graphische Darstellung der Reibwerte bei Verwendung von Tiefziehwerkzeugen aus Kunststoffen, die verschiedene Füllstoffe enthalten
- Fig. 6 eine graphische Darstellung, die das Verschleißverhalten von Werkzeugen aus Kunststoffen mit unterschiedlichen Füllstoffen beim Tiefziehen mit steigender Anzahl von Hüben demonstriert.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurden verschiedene Chargen von Kunststoffen untersucht, denen nanoskalige Partikel mit unterschiedlichen Korngrößen zugegeben wurden. Die Eigenschaften der untersuchten Proben P-D4 P-b1, P-b2 und P-b3 nanoskaliger Partikel sind in der nachfolgenden Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1

Eigenschaften	Nanopartikel			
	P-D4	P-b1	P-b2	P-b3
Nanopartikel-Gehalt [%]	99,00	94,80	94,70	96,60
Wasserlöslichkeit [%]	0,150	0,007	0,010	0,007
Glühverlust [%]	-	3,3	3,5	3,0
Feuchtgehalt	-	0,38	0,33	0,40
pH-Wert Suspension in Wasser	9	10,8	8,5	5,7
Spezifische Oberfläche BET [m <sup>2</sup> /g]	3	51	50	29
Korngröße [nm]	800	28	28	47
Mittlerer Partikeldurchmesser:	-	3,5	3	0,14
nach Laserbeugung [μm]	-	28	28	47
gemäß Röntgenbeugung [nm]				

Wie man der Tabelle entnimmt, betrug die Korngröße bei der Probe P-D4 800 nm, während die Korngröße bei den anderen Nanopartikeln wesentlich kleiner war. Die nanoskaligen Partikel wurden jeweils mit Oberflächenmodifikatoren versehen und einer Kunststoffmasse zugefügt. Bei den Versuchen mit der Probe P-D4 zeigte sich schon beim Röhren Inhomogenität und es trat Klumpenbildung auf. Beim Aushärten der Probe wurde festgestellt, dass zahlreiche Lufteinschlüsse in dem Kunststoff enthalten sind.

Hingegen wurde festgestellt, dass bei den Proben mit den nanoskaligen Partikeln, die gemäß der Tabelle eine wesentlich kleinere Korngröße aufwiesen eine wesentlich bessere Verteilung der nanofeinen Partikel in der Kunststoffmatrix erzielt wurde. Dies bestätigen entsprechende REM-Aufnahmen. Fig. 1 zeigt eine REM-Aufnahme eines Schnitts durch einen Kunststoff für ein erfindungsgemäßes Werkzeug gemäß der Probe P-b1, die in der zweiten Spalte von links der Tabelle 1 aufgeführt ist. In Fig. 1 kann man gut die gleichmäßige Verteilung der nanoskaligen Partikel in dem Kunststoff erkennen. Fig. 2 zeigt eine entsprechende REM-Aufnahme der gleichen Probe, jedoch in stärkerer Vergrößerung.

Im Rahmen der Untersuchung der Materialeigenschaften eines nanoskaligen Partikel haltigen Kunststoffs wurde eine Probe der Charge P-b1 (siehe Tabelle 1) in eine Lösung aus flüssigem Stickstoff eingetaucht und anschließend zerbrochen. Fig. 3 zeigt eine REM-Aufnahme der Bruchfläche einer solchen Probe. Dabei ist zu erkennen, dass an der

Bruchfläche glatte Flächen vorliegen und keine Partikel spitzen zu sehen sind. Daraus kann man auf eine feste Bindung schließen, die zwischen dem nanoskaligen Pulver und der Kunststoffmatrix entstanden ist.

Zur Untersuchung der Eignung der erfindungsgemäßen Kunststoffe als Werkzeugwerkstoff wurden verschiedene Materialkennwerte, insbesondere das Druck-E-Modul [MPa] und die Druckfestigkeit [MPa] der Kunststoffe ermittelt und in der grafischen Darstellung gemäß Fig. 4 festgehalten. Dabei steigt in der Grafik der Anteil nanoskaliger Partikel in dem Kunststoff von links nach rechts an. Bei beiden Kennwerten, insbesondere bei dem Elastizitätsmodul kann man der Grafik entnehmen, dass bereits eine erhebliche Steigerung der Materialsteifigkeit bei Zugabe von etwa 20 % nanoskaliger Teilchen erzielt wird. Weitere Untersuchungen zeigen, dass man bei zusätzlicher Verwendung konventioneller Füllstoffe eine weitere erhebliche Erhöhung des E-Modulwertes und eine Steigerung der Druckfestigkeit erzielen kann.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurden Reibversuche durchgeführt, bei denen verschiedene Blechwerkstoffe mit Hilfe von Werkzeugen tiefgezogen wurden, die aus erfindungsgemäßen Kunststoffen mit einem Anteil nanoskaliger Partikel einerseits und aus Vergleichskunststoffen andererseits hergestellt wurden, die einen Anteil an einem Material mit Gleiteigenschaften enthielten. Die Ergebnisse sind in Fig. 6 festgehalten. Dabei sind die Tiefziehergebnisse für zwei verschiedene Blechwerkstoffe, nämlich einmal AC 120 und zum anderen ein Blech aus einer Aluminiummagnesiumlegierung AlMg4,5Mn dargestellt, wobei in beiden Fällen jeweils Tiefziehwerkzeuge aus vier verschiedenen Kunststoffen untersucht wurden. Die in beiden Darstellungen jeweils ganz links dargestellte Säule entspricht dem Reibwert für einen Kunststoff, der als Material mit Gleiteigenschaften Graphit enthielt. Danach folgt von links nach rechts betrachtet ein Kunststoff, der als Material mit Gleiteigenschaften Molybdänsulfid enthielt, danach von links nach rechts gesehen ein Kunststoff mit einem Anteil an PTFE und schließlich die jeweils ganz rechts dargestellte Säule, bei der der Kunststoff gemäß der Erfindung einen Anteil nanoskaliger Partikel enthielt. Die in der Fig. 5 dargestellten Reibergebnisse zeigen, dass der erfindungsgemäße Kunststoff in beiden Fällen mit einem mittleren Reibwert von ca. 0,19 die besten Eigenschaften im Hinblick auf Verschleiß besitzt. Insbesondere ist es erstaunlich, dass sich bei Zugabe der nanoskaligen Partikel eine bessere Verschleißfestigkeit ergibt als bei Zugabe herkömmlicher Additive zum Kunststoff, die für ihre Gleiteigenschaften bekannt sind.

In einem weiteren Versuch wurde das Verschleißverhalten von Werkzeugen aus Kunststoffen mit unterschiedlichen Füllstoffen untersucht, indem mittels Werkzeugen aus

diesen Kunststoffen Bleche mit einer großen Anzahl aufeinanderfolgender Hübe tiefgezogen wurden. Das Ergebnis ist in der grafischen Darstellung gemäß Fig. 6 wiedergegeben. Es ist jeweils die relative Verschleißfestigkeit dargestellt, die sich ergibt im Vergleich mit einem Ausgangswert vor Beginn des Versuchs. Für jeden der untersuchten Werkstoffe sind fünf Säulen dargestellt, wobei die jeweils ganz links gezeichnete Säule dem Ausgangswert entspricht (relative Skala 5), und danach folgend von links nach rechts gesehen der Wert nach 5.000 Hüben, 10.000 Hüben, 15.000 Hüben und 20.000 Hüben. Man kann aus der Darstellung gemäß Fig. 6 gut erkennen, dass die Verschleißfestigkeit des Werkzeugs mit zunehmender Anzahl an Hüben bei einem Kunststoff ohne nanoskalige Partikel und ohne Kunststoffe mit Gleiteigenschaften sich beständig verschlechtert. Das zweite Säulenpaket ergibt sich aus einem Versuch, bei dem ein Kunststoff mit eingelagertem Graphit verwendet wurde. Das dritte Säulenpaket (von links betrachtet) gibt die Werte für einen Kunststoff mit Molybdänsulfid-Additiv wieder. Das vierte Säulenpaket (von links betrachtet) gibt die Werte für einen Kunststoff mit eingelagertem PTFE als Material mit Gleiteigenschaften wieder. In dem fünften Säulenpaket (in der Darstellung ganz rechts) sind schließlich die Werte für ein Werkzeug aus einem Kunststoff mit nanoskaligen Partikeln wiedergegeben. Man kann gut erkennen, dass auch bei Einlagerung eines Additivs mit Gleiteigenschaften sich die Werte für die Verschleißfestigkeit mit zunehmender Anzahl von Hüben mehr oder weniger stark verschlechtern, wobei allerdings wie man durch Vergleich mit dem Säulenpaket in der Zeichnung ganz links erkennt, die Verschlechterung geringer ist als wenn der Kunststoff kein Additiv enthält. Hingegen bleiben die Verschleißwerte bei dem erfindungsgemäßen Kunststoffwerkzeug mit eingelagerten nanoskaligen Partikeln (Nano-K) auch nach 20.000 Werkzeughüben konstant.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurden jeweils Modellwerkzeuge gefertigt, wobei aus verschiedenen Kunststoffen mit nanoskaligen Partikeln gemäß der Erfindung bzw. mit herkömmlichen Additiven Stempel gefertigt wurden, bei denen das Werkzeug in bestimmten Bereichen Radien aufwies. Diese Bereiche, zum Beispiel Randbereiche des Werkzeugs wurden als kritische Bereiche für das Verschleißverhalten nach dem Tiefziehen von jeweils 100 Teilen vermessen. Dabei wurde festgestellt, dass ein aus dem nanoskaligen Partikel gemäß der Erfindung enthaltenden Kunststoff gefertigter Stempel das beste Verschleißverhalten aufwies, da sich die geringsten maßlichen Abweichungen an den Radien ergaben.

## P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Mindestens teilweise aus Kunststoff bestehendes Werkzeug, dadurch gekennzeichnet, dass das Werkzeug einen in den Kunststoff eingelagerten Anteil an nanoskaligen Partikeln enthält.
2. Werkzeug nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass dieses ein Kunststoffblockmaterial oder Gießmaterial umfasst.
3. Werkzeug nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikelgröße der nanoskaligen Partikel überwiegend im Bereich zwischen etwa 15 nm und 250 nm liegt.
4. Werkzeug nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der nanoskaligen Partikel in dem Kunststoff zwischen etwa 5 Gewichtsprozent und etwa 60 Gewichtsprozent bezogen auf das Gesamtgewicht des Kompositmaterials beträgt.
5. Werkzeug nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die nanoskaligen Partikel weitgehend homogen in dem Kunststoff verteilt vorliegen.
6. Werkzeug, nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass dieses hergestellt ist ausgehend von nanoskaligen Partikeln, die mit einem Oberflächenmodifikator versehen wurden.
7. Werkzeug nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Kunststoff eine glasartige amorphe Struktur aufweist.
8. Werkzeug nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass in den Kunststoff des Werkzeugs weiterhin ein Anteil an einem Material mit Gleiteigenschaften eingelagert ist, vorzugsweise ein Anteil zwischen etwa 10 Gew. % und etwa 60 Gew. %, weiter vorzugsweise zwischen etwa 20 Gew. % und etwa 30 Gew. % bezogen auf das Gesamtgewicht des Kompositmaterials.
9. Werkzeug nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass in den Kunststoff des Werkzeugs als Material mit Gleiteigenschaften Graphit und/oder Molybdänsulfid eingelagert ist.

10. Werkzeug nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass dieses mindestens teilweise aus Polyurethan einem Epoxydharz oder Kunststoffen mit vergleichbaren Eigenschaften besteht.
11. Werkzeug nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass dieses ein Umformwerkzeug, insbesondere ein Tiefziehwerkzeug ist.
12. Werkzeug nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass dieses ein Stempel, Blechhalter oder eine Matrize für das Tiefziehen von Metallteilen ist.
13. Verfahren zur Umformung von Werkstücken, insbesondere von Metallteilen mittels eines mindestens teilweise aus Kunststoff bestehenden Umformwerkzeugs, dadurch gekennzeichnet, dass das Umformwerkzeug einen in den Kunststoff eingelagerten Anteil an nanoskaligen Partikeln enthält.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Umformwerkzeug als Tiefziehwerkzeug in einem Verfahren zum Tiefziehen von Metallblechen, insbesondere von Karosseriebauteilen für Automobile dient.

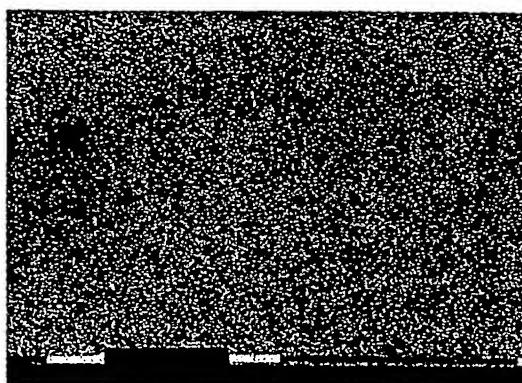


Fig. 1

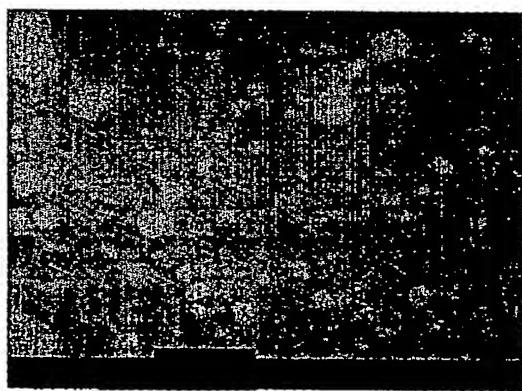


Fig. 2

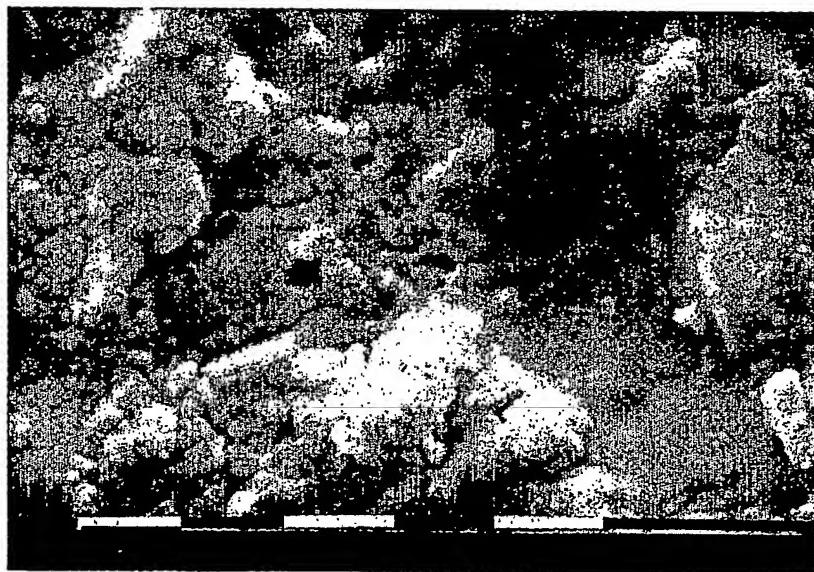


Fig. 3

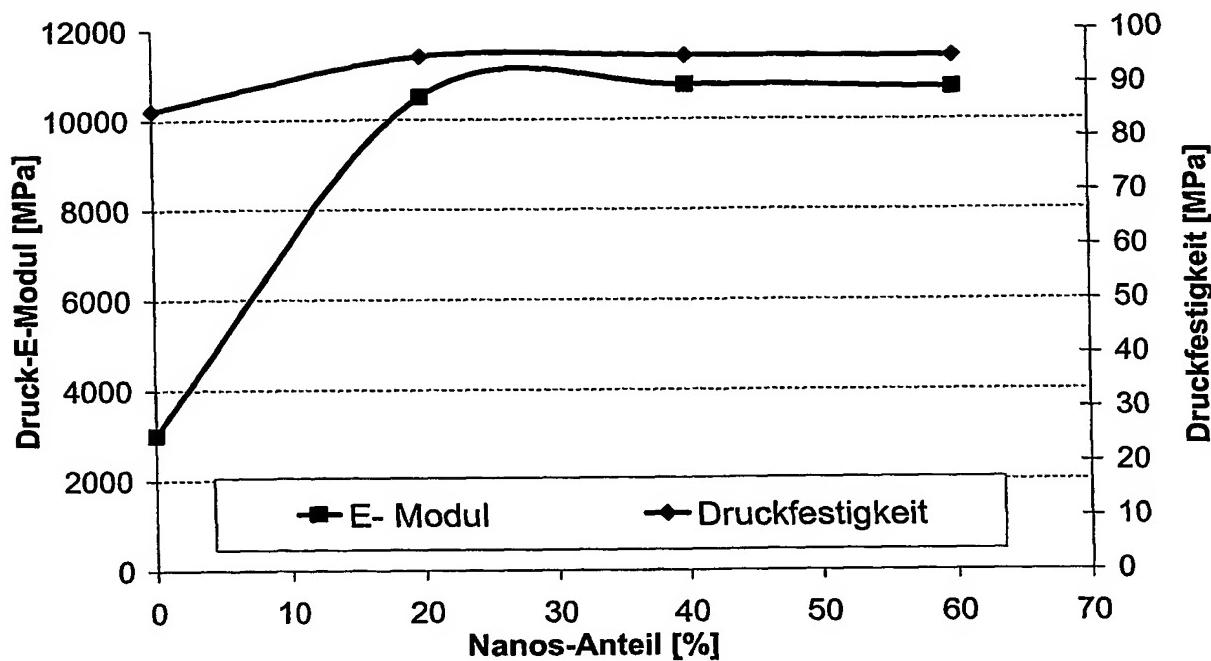


Fig. 4

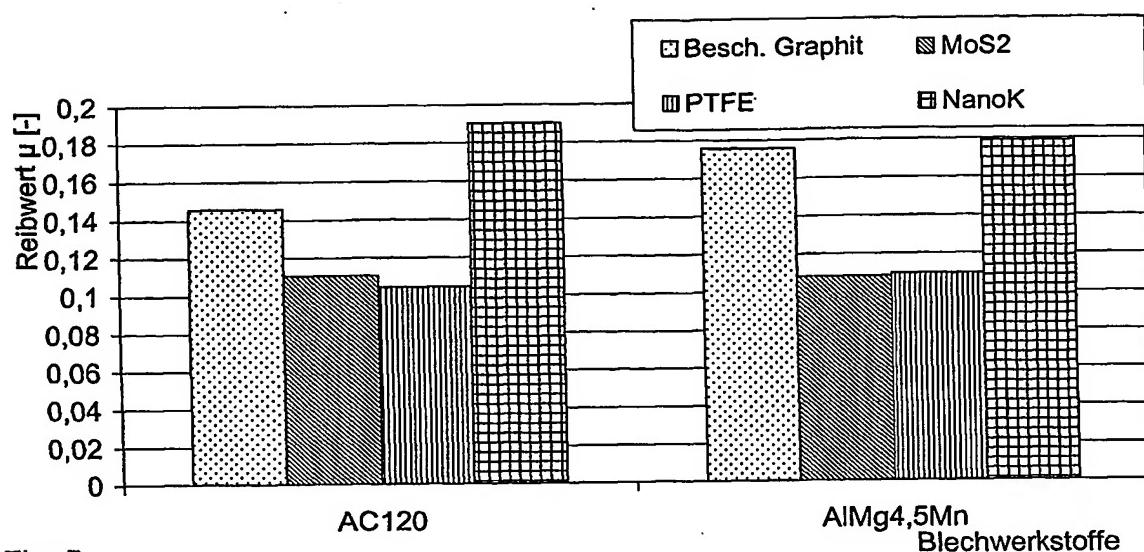


Fig. 5

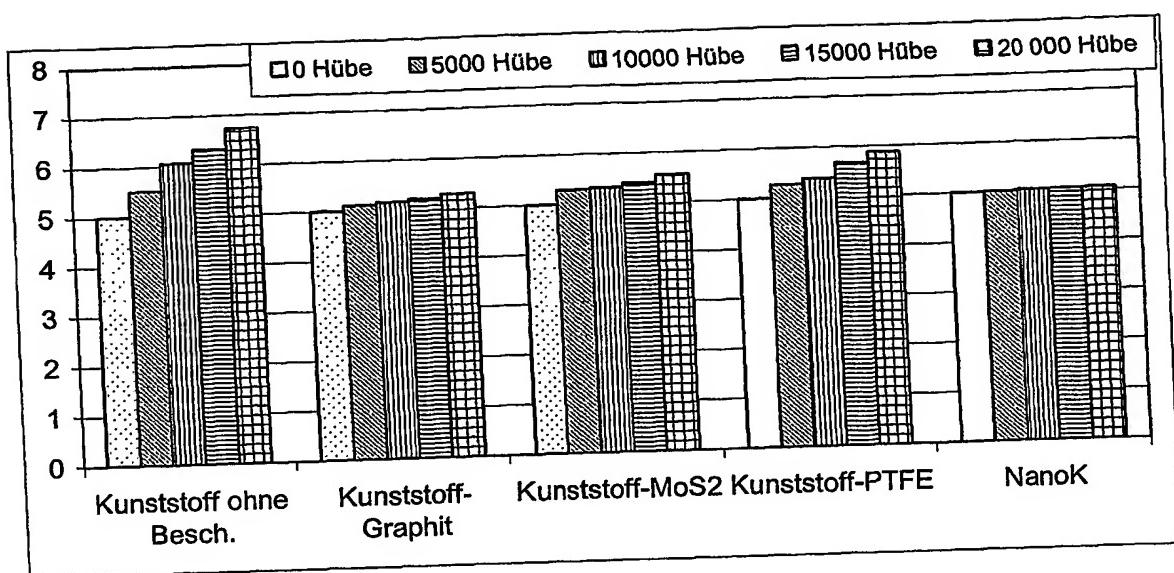


Fig.6

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 02/14649

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C08K3/00 C08L75/04 C08L63/00 B21D22/20 B21D37/01

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C08K C08L B21D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 19 10 705 A (WITTMOSER DR ING ADALBERT) 17 September 1970 (1970-09-17) claims 1,5 ---	1-14
A	DE 197 56 790 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 1 July 1999 (1999-07-01) column 6, line 22-31; claims 1,11 ---	1-14
A	DE 198 59 298 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH ;BAYER AG (DE)) 29 June 2000 (2000-06-29) claims 1-4 ---	1-14
X	DE 199 33 819 A (BAYER AG) 1 February 2001 (2001-02-01) page 7, line 52-56; claim 1 ---	1-7,10 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the International filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the International search report

12 March 2003

20/03/2003

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hoffmann, K

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 02/14649

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category <sup>a</sup>	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 01 90241 A (QUAAS GERWOLF ;BAYER AG (DE); WARTH HOLGER (DE); WITTMANN DIETER () 29 November 2001 (2001-11-29) page 19, line 8 -page 20, line 4; claims 1-29 -----	1-14

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/14649

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
DE 1910705	A	17-09-1970	DE	1910705 A1	17-09-1970
DE 19756790	A	01-07-1999	DE	19756790 A1	01-07-1999
			WO	9932546 A1	01-07-1999
			EP	1042393 A1	11-10-2000
			JP	2001527108 T	25-12-2001
DE 19859298	A	29-06-2000	DE	19859298 A1	29-06-2000
DE 19933819	A	01-02-2001	DE	19933819 A1	01-02-2001
			AU	6690800 A	05-02-2001
			WO	0105883 A1	25-01-2001
WO 0190241	A	29-11-2001	DE	10024935 A1	22-11-2001
			DE	10024933 A1	22-11-2001
			DE	10109225 A1	05-09-2002
			AU	5482901 A	03-12-2001
			AU	5839401 A	03-12-2001
			AU	6028201 A	03-12-2001
			BR	0110823 A	11-02-2003
			BR	0110853 A	11-02-2003
			BR	0110873 A	11-02-2003
			WO	0190241 A1	29-11-2001
			WO	0190246 A1	29-11-2001
			WO	0190247 A1	29-11-2001
			EP	1287067 A1	05-03-2003
			EP	1287074 A1	05-03-2003
			EP	1287075 A1	05-03-2003

INTERNATIONA  
L RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/14649

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 IPK 7 C08K3/00 C08L75/04 C08L63/00 B21D22/20 B21D37/01

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 IPK 7 C08K C08L B21D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 19 10 705 A (WITTMOSER DR ING ADALBERT) 17. September 1970 (1970-09-17) Ansprüche 1,5 ---	1-14
A	DE 197 56 790 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 1. Juli 1999 (1999-07-01) Spalte 6, Zeile 22-31; Ansprüche 1,11 ---	1-14
A	DE 198 59 298 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH ; BAYER AG (DE)) 29. Juni 2000 (2000-06-29) Ansprüche 1-4 ---	1-14
X	DE 199 33 819 A (BAYER AG) 1. Februar 2001 (2001-02-01) Seite 7, Zeile 52-56; Anspruch 1 ---	1-7,10 -/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

12. März 2003

20/03/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hoffmann, K

INTERNATIONA  
RUCHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/14649

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 01 90241 A (QUAAS GERWOLF ;BAYER AG (DE); WARTH HOLGER (DE); WITTMANN DIETER () 29. November 2001 (2001-11-29) Seite 19, Zeile 8 -Seite 20, Zeile 4; Ansprüche 1-29 -----	1-14

## INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/14649

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 1910705	A	17-09-1970	DE	1910705 A1		17-09-1970
DE 19756790	A	01-07-1999	DE	19756790 A1		01-07-1999
			WO	9932546 A1		01-07-1999
			EP	1042393 A1		11-10-2000
			JP	2001527108 T		25-12-2001
DE 19859298	A	29-06-2000	DE	19859298 A1		29-06-2000
DE 19933819	A	01-02-2001	DE	19933819 A1		01-02-2001
			AU	6690800 A		05-02-2001
			WO	0105883 A1		25-01-2001
WO 0190241	A	29-11-2001	DE	10024935 A1		22-11-2001
			DE	10024933 A1		22-11-2001
			DE	10109225 A1		05-09-2002
			AU	5482901 A		03-12-2001
			AU	5839401 A		03-12-2001
			AU	6028201 A		03-12-2001
			BR	0110823 A		11-02-2003
			BR	0110853 A		11-02-2003
			BR	0110873 A		11-02-2003
			WO	0190241 A1		29-11-2001
			WO	0190246 A1		29-11-2001
			WO	0190247 A1		29-11-2001
			EP	1287067 A1		05-03-2003
			EP	1287074 A1		05-03-2003
			EP	1287075 A1		05-03-2003

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**